

18 OCT 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 30 日 (30.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/089373 A1

(51) 国際特許分類: C01F 7/16, C30B 29/22, G02F 1/17, H01B 1/06, G09F 9/30, H01B 1/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05016

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 18 日 (18.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-117314 2002 年 4 月 19 日 (19.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町4-1-8 Saitama (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細野 秀雄 (HOSONO, Hideo) [JP/JP]; 〒242-0001 神奈川県 大和市 下鶴間2786-4-212 Kanagawa (JP). 平野 正浩 (HIRANO, Masahiro) [JP/JP]; 〒156-0043 東京都 世田谷区 松原5-5-6 Tokyo (JP). 林 克郎 (HAYASHI, Katsuro) [JP/JP]; 〒211-0043 神奈川県 川崎市 中原区 新城 中町6-20 カピートル川崎1 408 Kanagawa (JP).

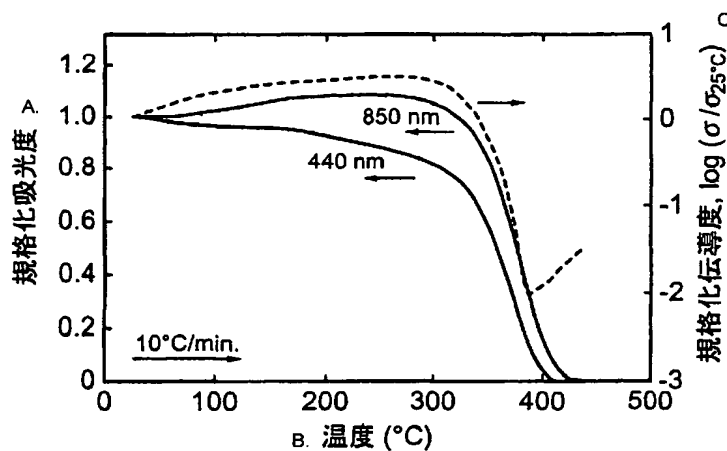
(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区 中原4-26-32-211 西 特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN-CONTAINING ELECTRICALLY CONDUCTIVE ORGANIC COMPOUND

(54) 発明の名称: 水素含有電気伝導性無機化合物

A...NORMALIZED ABSORBENT
B...TEMPERATURE (°C)
C...NORMALIZED CONDUCTIVITY LOG($\sigma/\sigma_{25^\circ\text{C}}$)

(57) Abstract: A $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ compound containing hydrogen anions (H^- , H_2^- , H_2) at a concentration of $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ or more, a $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ compound, or a mixed crystal compound of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ compound. By introducing hydrogen anions including a constituent component of hydride ions into the C12A7, the function of permanently converting an insulator into an electrical conductor by light irradiation can be produced at room temperature in the air. Also disclosed is means for releasing a solid electrolyte that conducts hydrogen anions and hydride ions from a solid into a liquid phase by means of an electric field.

[続葉有]



NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H_2^{2-} , H_2^-)を含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、または $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物。C12A7に主にヒドリドイオンを構成成分とする水素陰イオンを導入することによって、光照射によって絶縁体から電気伝導体に永続的に転換できる機能を、室温大気中でも発現できる。また、水素陰イオンを伝導する固体電解質や、ヒドリドイオンを電場によって固体中から気相中へ放出させる手段を提供する。

明 細 書

1 水素含有電気伝導性無機化合物

技術分野

本発明は、水素陰イオンを含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物（以下C12A7と記す。）
5 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物（以下S12A7と記す。）
、または $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物とこれらの製造方法、これらの化合物の用途に関する。

背景技術

従来、固体無機材料において、通常は絶縁体であるものを、光を照射すること
10 によって電気伝導体に転換できるものは、ほとんど知られていなかった。数少ない例として、最近、水素化イットリウム（ YH_x ）や、水素化ランタン（ LaH_x ）が紫外線照射によって絶縁状態から伝導体に永続的に変化させることができることが報告された（非特許文献1）

一方、1970年に、H. B. Bartlらは、C12A7結晶は、2分子を含む単位胞にある6
15 6個の酸素のうち、2個はネットワークには含まれず、結晶の中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として存在する特異な特徴を持つことを示していた（非特許文献2）。これまで、このフリー酸素は種々の陰イオンに置き換えることができることが明らかにされた。

本発明者らの一人である細野らは、 CaCO_3 と Al_2O_3 または $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料とし
20 て、空气中で 1200°C の温度で固相反応により合成したC12A7結晶中に、 1×10

1 10^{19} cm^{-3} 程度の O_2^- が包接されていることを電子スピン共鳴の測定から発見し、フ
リー酸素の一部が O_2^- の形でケージ内に存在するというモデルを提案している
(非特許文献3)。

5 本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略12:14の原子当量比で混
合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させて、 10^{20} cm^{-3}
以上の高濃度の活性酸素種を包接するC12A7化合物が得られることを新たに見出し
た。その化合物自体、その製法、包接イオンの取り出し手段、活性酸素イオンラ
ジカルと同定法、および該化合物の用途に関する発明について、特許出願した
(特許文献1)。

10 また、該化合物中の OH^- イオンなど酸素以外のアニオン濃度を制御し、 700°C
付近で、活性酸素イオンを包接させたり、取り出したりする方法を新たに見出し、
これに関する発明を特許出願した(特許文献2)。さらに、活性酸素を高濃度に
含むC12A7化合物に電場を印加し、高密度の O^- イオンビームを取出せることを新
たに見出し、これに関する発明を特許出願した(特許文献3)。

15 また、本発明者は、水中、または水分を含む溶媒中、または水蒸気を含む気体
中で水和反応させたC12A7化合物粉体を、酸素雰囲気で焼成することにより、 OH^-
イオンを濃度 10^{21} cm^{-3} 以上含むC12A7化合物を合成し、その化合物自体、製法、
 OH^- イオンの同定法、および該化合物の応用に関する発明について、特許出願し
ている(特許文献4)。

20 また、C12A7化合物と同等の結晶構造を持つ物質として、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (S12
A7) 化合物が知られている(非特許文献4)。本発明者らは、S12A7についてもそ
の合成方法と活性酸素イオンの包接方法、該化合物の応用に関する発明を特許出

1 願した（特許文献5）。

非特許文献1 A. F. Th. Hoekstra et al., Phys. Rev. Lett. 86[23], 5349, 2001。

非特許文献2 H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1970, 547

5 非特許文献3 H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1987、「材料科学」, 第33巻, 第4号, p171~172, 1996

非特許文献4 O. Yamaguchi 他 J. Am. Ceram. Soc. 69[2]C-36, 1986

特許文献1 特願2001-49524号（特開2002-3218号公報）、PCT/JP01/03252（WO 0179115 A1）

1 0 特許文献2 特願2001-226843号（特開2003-40697号公報）

特許文献3 特願2001-377293号

特許文献4 特願2001-117546号（特開2002-316867号公報）

特許文献5 特願2002-045302号

1 5 発明の開示

上記の水素化イットリウム（YH_x）や、水素化ランタン（LaH_x）は、永続的な電気伝導状態を保つためには、200 K以下の低温が必要であること、また、大気中で速やかに分解してしまう極めて不安定な物質であることから、この電気伝導特性を実用に応用することが困難であった。

2 0 本発明者らは、C12A7中に導入できる新たな陰イオンの可能性について鋭意研究を重ねた結果、高温の水素気流中で保持されたC12A7化合物が、紫外線照射によって、緑色の着色を生じることを発見した。また、着色と同時に本来絶縁体である

1 12CaO · 7Al₂O₃化合物が電子伝導体に永続的に変化し、加熱または強い可視光の照射によって、再び絶縁状態に戻すことができた。

詳細な検討の結果、この現象の起源はC12A7結晶中に導入された水素陰イオンによってもたらされることが判明した。また、水素陰イオン自体も、C12A7化合物中
5 で、高速イオン伝導を示すこと、さらには、水素陰イオンを電場によって真空中に引き出すことができることを見出した。本明細書では、電子および陰イオンの移動による電流の発生を電気伝導と定義するが、電流の担い手が主として電子または陰イオンであることが明確な場合は、電子伝導またはイオン伝導という。

本発明は、これらの知見に基づいてなされたものであり、種々の陰イオンを包
1 0 接することが可能で、安定な固体材料であるC12A7に主にヒドライドイオン(hydride ion)H⁻を構成成分とする、水素陰イオン(H⁻, H²⁻, H₂⁻)を含有することによって、紫外線ないしX線領域の光を照射することによって絶縁体から電子伝導体に永続的に転換できる機能を、室温大気中でも発現できる材料を提供する。

すなわち、本発明は、下記のものからなる。

1 5 (1) $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H⁻, H²⁻, H₂⁻)を含むことを特徴とする12CaO · 7Al₂O₃化合物。

(2) $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H⁻, H²⁻, H₂⁻)を含むことを特徴とする12SrO · 7Al₂O₃化合物。

(3) $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H⁻, H²⁻, H₂⁻)を含むことを特徴と
2 0 する12CaO · 7Al₂O₃と12SrO · 7Al₂O₃との混晶化合物。

(4) 室温で電気伝導率 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の電子伝導性を有することを特徴とする(1)から(3)のいずれかの化合物。

1 (5) 紫外線ないしX線の照射により、永続的な電子伝導率の増加を示すことを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の化合物を光照射により、可逆的に電気伝導度を変化させることを特徴とする(1)から(3)のいずれかの化合物。

5 (6) 水素イオン伝導を特徴とする(1)から(3)のいずれかの化合物。

(7) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、または $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物を1000ppm以上の水素を含有する雰囲気中で800℃以上の温度で熱処理を施して $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含ませることを特徴とする(1)から(3)のいずれかの化合物の

10 製造方法。

(8) (4)から(5)のいずれかの化合物を用いることを特徴とする透明電極または透明配線。

(9) (5)の化合物を用いることを特徴とする光書き込みおよび消去可能な3次元電子回路および3次元記憶素子。

15 (10) (6)の化合物を用いることを特徴とする水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)電解質固体。

(11) (1)から(3)のいずれかの化合物に電圧を印加することにより該化合物から水素陰イオンを引き出すことを特徴とする水素陰イオンまたは水素ガスの生成方法。

20

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られた単結晶の光吸収スペクトルと、感光感度の波長

1 依存性を示すグラフである。第2図は、実施例2で得られた単結晶の電子伝導およびイオン伝導の温度依存性（縦軸には伝導率の対数を、横軸は、絶対温度の $1/4$ 乗をとった。）を示すグラフである。第3図は、実施例3で得られた単結晶の吸光度と電気伝導率の温度変化（それぞれの値は、 25°C における値で規格化した。）を示すグラフである。第4図は、実施例4で得られた多結晶試料の熱重量質量分析測定において水素分子の検出結果を示すグラフである。第5図は、実施例5で示した水素陰イオン濃度の定量方法を示すグラフである。第6図は、実施例6で得られた多結晶の電子スピン共鳴スペクトルを示すグラフである。第7図は、多結晶試料中からのヒドリドイオンの電界放出を示した質量スペクトルを表すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において出発物質とされるものは、純粋な C_{12}A_7 化合物でもよいし、処理中に、 C_{12}A_7 特有の結晶構造が破壊されない限りは、カルシウムとアルミニウムの一部または全てが他の元素で置換された C_{12}A_7 化合物と同等の結晶構造をもつ混晶や固溶体（以下、これらを同等物質と略す）でもよい。

C_{12}A_7 化合物と同等の結晶構造を持つ物質として現在 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ が知られており、CaとSrの混合比を自由に変化させることができる。すなわち、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物でもよい。また、初期に包接されている陰イオンの種類や量は、水素陰イオンの導入効果に大きな影響を及ぼさない。さらに、形態は、粉末、膜、多結晶、単結晶、のいずれでもよい。

出発物質である C_{12}A_7 は、カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)を原子当量比で1

1 2 : 1 4 の割合で含む原料を用いて焼成温度 1 2 0 0 °C 以上 1 4 1 5 °C 未満で固相反応させることによって合成される。代表的な原料は炭酸カルシウムと酸化アルミニウムの混合物である。

5 単結晶は、固相反応で得られた C12A7 焼結体を前駆体として、帯融法 (F Z 法) によって得ることができる。C12A7 単結晶の育成には、棒状のセラミック前駆体に赤外線を集光しながら前駆体棒を引き上げることにより、熔融帯を移動させて、熔融帯－凝固部の界面に単結晶を連続的に成長させる。本発明者らは、高濃度の活性酸素種を含む C12A7 化合物単結晶と、気泡の無い C12A7 単結晶の製造方法に関する発明について特許出願している (特許文献 2, 特願 2001-226843 号, 特開 2003-1 0 40697 号公報)。

出発物質の C12A7 および同等物質を、1 0 0 0 ppm 以上の水素を含む雰囲気、望ましくは、酸素や水分を含まず 2 0 容積% 以上の水素を含有する雰囲気流中で、8 0 0 °C 以上、望ましくは 1 0 0 0 °C 以上、1 3 5 0 °C 未満、より望ましくは、約 1 3 0 0 °C の温度で、出発物質の形態に応じて、数分から数時間保持した後、1 5 冷却する。水素を含む雰囲気を得るには、石英ガラスやタンタルのような高温熱処理に耐え得る材料製の容器中に水素を充填させ、その中に出発物質を封じてもよい。この際、水素ガスを充填する代わりに、化学反応によって水素を生成できる物質と一緒に封入してもよい。純粋な C12A7 では、水素を含む雰囲気中では、1 3 5 0 °C 以上に加熱すると溶解して、結晶構造が失われる。

2 0 熱処理を施す雰囲気中の水素濃度が 1 0 0 0 ppm 以下では、C12A7 および同等物質に導入される水素陰イオンの量が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、紫外線あるいは X 線照射による電子伝導性の発現や、水素陰イオンによるイオン伝導性につ

1 いて十分な特性を得ることができない。また、熱処理温度が低温になるほどC12A7および同等物質中に導入される水素イオンが水酸基イオン (OH^-) に置き換わりやすくなり、800℃未満であると水素陰イオンの量が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満となるため、同様に十分な特性を得ることができない。

5 冷却速度は、電気炉の通常 of 自然放冷でもよいが、急冷することが望ましく、熱処理温度が低い場合は急冷することによって水素陰イオンの量が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上となるようにする。

以上の高温処理を終えた当該物質は、電気伝導率が $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 以下の絶縁体である。純粋なC12A7が原料であれば無色透明である。これに、波長約300nmの紫外光を照射すると、伝導率が増大し始め、その増大が飽和した時点では、約 1 S cm^{-1} の電子伝導性を生じるようになる。同時に純粋なC12A7が原料であれば黄緑から深緑色の着色を生じる。第1図には、この際の光吸収スペクトルの変化と、照射紫外線の波長による感度を示す。また、第2図には、電子伝導率のデータを示す。

15 光子のエネルギーが2eV以上でなければ、水素陰イオンに作用しないので、電子伝導性を増加させることができない。また、5eV以上の光子は、C12A7結晶自体による光吸収のため効率的に水素陰イオンに作用しない。更に高い光子エネルギーを持つX線を当該物質に照射した場合は、C12A7結晶自体が光を吸収しないために、X線が水素陰イオンに作用して、電子伝導性を増大させると共に深緑色の着色20 色を生じさせることができる。

水素陰イオンに紫外線が作用することによって、電子が放出され、放出された電子が結晶中のケージにゆるく束縛され、 F^+ センター状の状態となる。 F^+ センター

1 ンターの電子（伝導キャリアー）はケージ間をホッピングすることによって結晶
中を移動し、その結果、電子伝導が生じる。電子伝導状態は室温では永続的に保
持され、室温で1ヶ月間置いても有意な変化は観測されない。すなわち、永続的
な電子伝導性が得られる。電子伝導率が $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の十分な電子伝導を生じ
5 させるためには、伝導キャリアーの生成源となる水素陰イオンが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以
上、望ましくは、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上含有される必要がある。

水素陰イオンが含まれるということ、または導入された状態とは、C12A7結晶の
ケージ内の空間に水素陰イオンが閉じ込められることを指す。C12A7結晶の単位格
子は、格子定数が 1.119 nm であり $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{128}\text{O}_{64}]^{4+}$ の組成で表さ
10 れることが知られている。この単位格子当たり+4の正電荷を水素陰イオンの導
入で全て補償した場合、C12A7結晶に含まれる水素陰イオンの数は、最大1立方セ
ンチメートル当たり 2.3×10^{21} 個と予想される。

電子伝導性を生じる状態にある当該物質を、 200°C 以上、望ましくは、 450°C
の温度に加熱することによって、第3図（実施例3で得られた単結晶の吸光
15 度と電気伝導率の温度変化）に示すように、絶縁体に戻ると同時に無色透明に戻
る。これに、 200°C 以下の低温度で再び紫外線ないしX線を照射すると再び伝
導性と着色を得ることができ、絶縁体と電子伝導体の2つの状態間の変化は繰り
返し生じさせることができる。 550°C 以上に加熱すると、第4図に示されるよ
うに、水素陰イオンが結晶中から失われるので、紫外線照射による電子伝導と、
20 着色は生じなくなる。また、着色が生じている状態で、着色の吸収帯に相当する
波長の強い光を照射することによっても、電子伝導性と着色を失わせることがで
きる。

1 当該物質は紫外線が照射されていない状態では電子伝導は示さない。この状態を絶縁状態もしくは絶縁体と称する。絶縁状態での当該物質は、第2図に示されるように、室温より高温域で水素陰イオンによるイオン伝導性を示す。室温では、イオン伝導度は $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 以下であるが、 300°C で、約 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の伝導度
5 を有するイオン伝導性を示す。このイオン伝導度は、通常のC12A7の示す酸素イオン伝導性に比べて約1桁大きい。水素陰イオンが失われる 550°C 以上の温度に、当該物質を加熱すると、水素陰イオンによるイオン伝導性は失われるとともに、光照射による電子伝導性の増大も生じなくなる。

当該物質の両面に電極を形成し、電圧を印加すると陽極表面上に水素陰イオン
10 または水素ガスが生成する。また、当該物質の片側に電極を形成し、真空中または任意の雰囲気中で、当該物質から距離を置いた電極との間に、当該物質側が陰極になるように電圧を印加すると、第7図に示されるように、当該物質からヒドリドイオンを放出させることができる。

(実施例)

15 次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

帯融(FZ)法によって作成されたC12A7単結晶を厚み $300 \mu\text{m}$ の鏡面研磨された板に加工した。これを20%容積水素-80%容積窒素の混合ガス気流中で
20 1300°C で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これに、 254 nm (4.9 eV)の紫外光を平方センチメートル当たり 1×10^{20} 個照射した。第1図は、紫外線照射前後の光吸収スペクトルを表したものである。また、第1図における白丸は、照射する紫外線の波長を変化させて、光吸収が生じる速度すなわ

ち感光感度を評価した値である。

実施例 2

帯融(FZ)法によって作成されたC12A7単結晶を厚み300 μ mの鏡面研磨された板に加工した。これを20%容積水素－80%容積窒素の混合ガス気流中で1300℃で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これに、340nm以上の波長を除いた0.5W/cm²のXeランプ光を、光吸収の変化が飽和するまで30分以上照射した。光照射前に比較して電気伝導度は約8桁向上した。光照射後の試料の電子伝導率の温度変化を第2図中の黒丸で示す。測定終了後450℃まで加熱して、絶縁体の状態に戻した。室温での電気伝導度は8桁以上減少した。

この状態での水素陰イオンによるイオン伝導度を第2図の白丸で示した。同一の単結晶をさらに空気中で800℃で2時間保持したのち再びイオン伝導度を測定した。イオン伝導度は約1桁減少した。この際の温度変化を第2図の一点鎖線にて表した。

実施例 3

帯融(FZ)法によって作成されたC12A7単結晶を厚み300 μ mの鏡面研磨された板に加工した。これを20%容積水素－80%容積窒素の混合ガス気流中で1300℃で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これに、340nm以上の波長を除いた0.5W/cm²のXeランプ光を、4分間照射し着色させ電気伝導体とした。この試料を室温から1分間に10℃の速度で昇温しながら、440nmおよび850nmの吸光度と伝導度の変化を測定した。第3図は、測定結果を示したものである。400℃付近で、光吸収が失われ、電子伝導度も減少し

- 1 た。すなわち感光による着色は消えて、絶縁体に戻った。400℃以上での伝導度の増大は水素陰イオン伝導による。

実施例 4

- 5 固相反応法によって作成したC12A7多結晶体を、20%容積水素－80%容積窒素の混合ガス気流中で1300℃で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これを乳鉢中で軽く粉碎して、昇温速度10℃/m、キャリアーガスとしてHeを用いた、熱重量質量分析（TG-MS）試験を行った。水素分子に相当する $m/e=2$ のイオン電流強度の変化を示したものが第4図である。600℃前後に、C12A7結晶中からの水素陰イオンの消失に起因する、顕著な水素分子の放出が
10 認められた。

実施例 5

- 帯融（FZ）法によって作成されたC12A7単結晶を厚み300μmの鏡面研磨された板に加工した。これを酸素中で1350℃で6時間熱処理した（試料A）。引き続き、20%容積水素－80%容積窒素の混合ガス気流中で1300℃で2時
15 間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却して、C12A7結晶中に水素陰イオンを導入した（試料B）。引き続き、空気中で800℃まで昇温した後、冷却して水素陰イオンを除去するか、または水酸基に変化させた（試料C）。各試料中の水酸基（OH⁻）濃度を3560cm⁻¹の赤外吸収強度から求めた。この際、モル吸光係数として、90mol⁻¹dm³cm⁻¹の値を用いた。また、二次イオン質量分光法（SIMS）に
20 よって各試料に含まれる水素の総量の濃度定量を行った。

試料A、Cにおいては、水素はほぼ全てがプロトンとして水酸基を形成している。試料Bにおいては、水素は、プロトンのほかに水素陰イオンとして存在して

1 いる。試料A、Cの赤外吸収とSIMSの定量値からプロトン濃度の検量線を作成して、これからB試料中の水素陰イオンの濃度を見積もることができる。この算出手法を第5図に示した。B試料中の水素陰イオンとなっている水素濃度は、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。

5 実施例6

固相反応法によって作成したC12A7多結晶体を、20%容積水素－80%容積窒素の混合ガス気流中で1300℃で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これを乳鉢中で細かく粉碎して、水銀ランプによる紫外光を感光が飽和するまで照射して、その前後の状態を電子スピン共鳴によって評価を行った。

10 紫外線の照射前には、全く信号が観測されない。紫外線照射後には、 $g = 1.994 \sim 1.990$ の信号が観測された。これは F^+ センターに起因するものと考えられる。実施例2で得られた電気伝導の温度依存性も考え合わせると、当該材料における電気伝導は、 F^+ センター上の電子によるバリアブル・レンジ・ホッピングによるものと考えられる。

15 実施例7

固相反応法によって作成したペレット状のC12A7多結晶体を、20%容積水素－80%容積窒素の混合ガス気流中で1300℃で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。この試料を真空槽中に置かれた陰極上に保持し、約1cmの隙間をあけて陽極を配置した。試料を710℃に加熱しながら、電極間に3000 $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電界を印加した。この際に試料から放出されるイオンの質量スペクトルを、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)によって測定した結果を第7図に示す。

実施例8

- 1 固相反応法によって作成したペレット状のC12A7多結晶体を、表1の例1～7
に示す種々の温度の水素含有雰囲気中での熱処理を行い、室温まで種々の降温速
度で冷却した。それぞれに、Xeランプによる紫外線を約30秒照射した後、端子
間距離2mmでの抵抗値を測定した。表1中の抵抗値は紫外線感光後の室温での電
5 気抵抗である。また、表1に紫外感光性の度合い（◎=大、○=中、×=なし）
を示す。水素を含有する雰囲気中で800℃以上の温度で熱処理し、早い冷却速
度で冷却するほど、紫外線照射によって感光して高い伝導性の多結晶体が得られ
ることが分かる。

(表1)

1 0

例	雰囲気	熱処理	冷却	抵抗値	紫外感光性
1	20% H_2 -80% N_2	1300℃×2h	徐冷 (200℃/h)	10 k Ω	◎
2	20% H_2 -80% N_2	1300℃×2h	炉冷 (~ 600℃/h)	8 k Ω	◎
3	20% H_2 -80% N_2	1300℃×2h	急冷 (>50℃/m)	7 k Ω	◎
4	20% H_2 -80% N_2	1100℃×2h	炉冷 (~ 600℃/h)	13 k Ω	○
5	20% H_2 -80% N_2	800℃×2h	炉冷 (~ 600℃/h)	10 ¹⁰ Ω	×
6	100% H_2	1300℃×2h	急冷 (>50℃/m)	8 k Ω	◎
7	5% H_2 -95% N_2	1300℃×2h	急冷 (>50℃/m)	7 k Ω	◎
1 5 8	20% H_2 -80% N_2	800℃×2h	急冷 (>50℃/m)	20 k Ω	○

実施例 9

- 固相反応法によって作成したペレット状のC12A7 多結晶体を、20%容積水素
— 80%容積窒素の混合ガス気流中で1300℃で2時間保持した後、同一雰
2 0 気中で速やかに冷却した。端子間距離2mmでの抵抗値は室温で50 M Ω 以上の絶
縁体であった。これに、1253.6 eVの光子エネルギーを持つX線（ターゲット
Mg、フィラメント電流5A、加速電圧15kV、カソード電流5mA）を1時間照射

1 した。試料は、深緑色に着色し、端子間距離 2 mmでの抵抗値は室温で 1 0 k Ω ま
で減少し、電子伝導性を示した。

実施例 1 0

5 C12A7焼結体をターゲットとして、ArFエキシマレーザーを光源としたパルスレ
ーザー蒸着法により、酸化マグネシウム単結晶基板上に 2 0 0 nmの膜厚を持つ非
晶質C12A7膜を堆積させた。これを大気中 1 0 0 0 °Cで熱処理を行うことで、結
晶質のC12A7薄膜とした。更に、2 0 %容積水素-8 0 %容積窒素雰囲気中で 1 2
0 0 °Cで1時間保持した後、速やかに冷却した。得られた薄膜の半分の領域に、
1 0 室温でXeランプによって紫外線を照射したところ、紫外線照射を行った部位は、
室温で、0.1 S/cmの伝導度をもつ半導体であり、行っていない部位は、 10^{-8}
S/cm以下の伝導度の絶縁体であった。紫外線照射後も薄膜の外観上は無色透明で
あることから、透明絶縁体薄膜上に、透明な電子伝導性部位を紫外線照射によっ
1 5 て形成できることが確認できた。

産業上の利用可能性

当該物質は、紫外線照射によって 1 S cm^{-1} 程度の伝導率を有する状態のバルク
状結晶や多結晶では緑色に着色するが、薄膜として用いられる厚み 2 0 0 nm程
2 0 度であれば、可視域での最大吸収率は 1 %程度であるから、無色の透明電極や透
明配線として用いることができる。透明電極材料として、最も良く用いられる酸

1 化インジウムにおけるインジウムは希少であるが、当該物質におけるカルシウムとアルミニウムは、極めて入手しやすい材料である上に、環境負荷が非常に少ない。

5 当該物質は、絶縁体である状態で、特定の部位への紫外線の照射によって選択的に電気伝導性を持つ領域を形成することができるから、回路パターンを露光することにより当該物質の表面上に2次元の電子回路を形成できる。また、光源としてX線を用いれば、波長が短いために紫外線よりもさらに微細な回路パターンを形成することが可能となる。

1 0 また、可視レーザー光による2光子吸収を利用して、当該物質の内部にレーザー光の焦点を結ぶようにすれば、当該物質の表面のみならず内部に光書き込み可能な3次元電子回路を自由に形成することができる。描かれた回路は、着色の吸収帯に相当する波長の強い光を照射、全体の加熱、回路への大電流の印加によるジュール熱による手段によって、全体または局部的に消去することができるので光書き込みおよび消去可能な3次元電子回路を形成することができる。

1 5 また、上記のような書き込み、消去の手段を応用すれば、書き込み手段として、紫外光を、読み取り手段として、可視・赤外光、電気抵抗を、消去手段として、電流印加、可視・赤外光照射、加熱といった複数のアクセス手段をもつ記憶装置の主要構成部品の3次元記憶素子として用いることができる。

2 0 当該物質の、ヒドリドイオンを主成分とする水素陰イオンを伝導するイオン伝導体としての特性と、電場によって真空中または任意の雰囲気中に放出できる特性を利用することで、選択的な還元反応や、水素付加反応を行わせることができる。すなわち、当該物質は水素陰イオン固体電解質として作用する。

1

請求の範囲

5

1. $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含むことを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

2. $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含むことを特徴とする $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

3. $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含むことを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物。

10

4. 室温で電気伝導率 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の電子伝導性を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載された化合物。

5. 紫外線ないしX線の照射により、電子伝導率の永続的な増加を示すことを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載された化合物。

6. 水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)によるイオン伝導を特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載された化合物。

15

7. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、または $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物を 1000 ppm 以上の水素を含有する雰囲気中で 800°C 以上の温度で熱処理を施して $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含ませることを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の化合物の製造方法。

20

8. 請求の範囲第4項から第5項のいずれかに記載される化合物を用いることを特徴とする透明電極または透明配線。

9. 請求の範囲第5項に記載される化合物を用いることを特徴とする光書き込み

1 および消去可能な 3 次元電子回路および 3 次元記憶素子。

1 0. 請求の範囲第 6 項に記載される化合物を用いることを特徴とする水素陰イオン (H^- , H^{2-} , H_2^-) 電解質固体。

1 1. 請求の範囲第 1 項から第 3 項のいずれかに記載の化合物に電圧を印加することにより該化合物から水素陰イオンを引き出すことを特徴とする水素陰イオン
5 または水素ガスの生成方法。

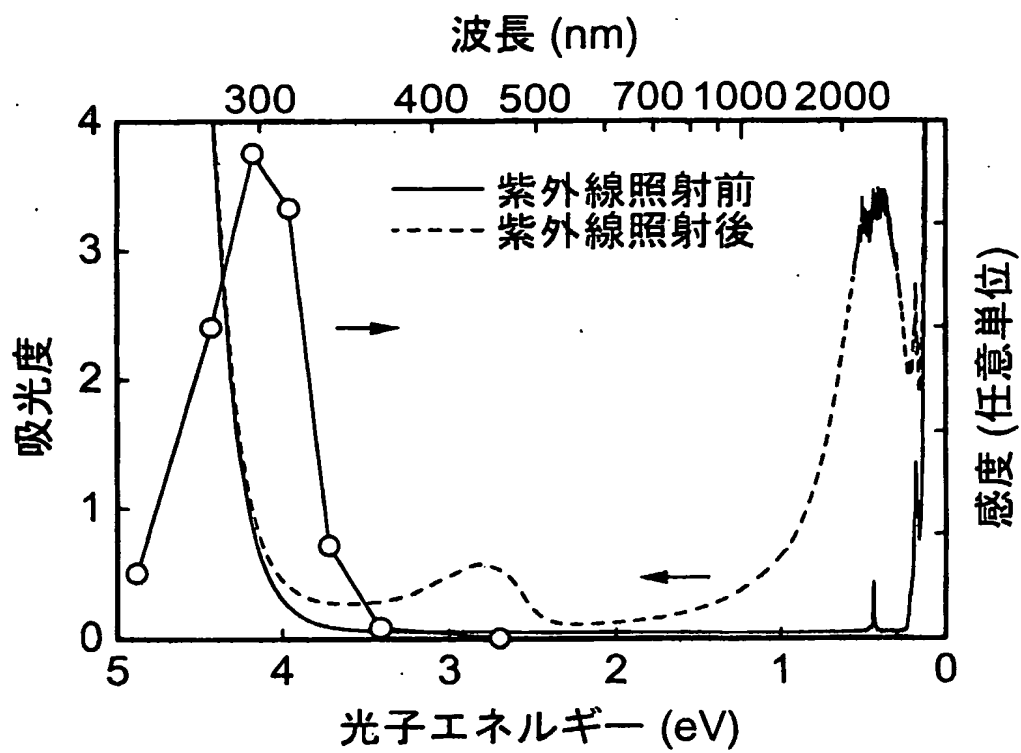
1 0

1 5

2 0

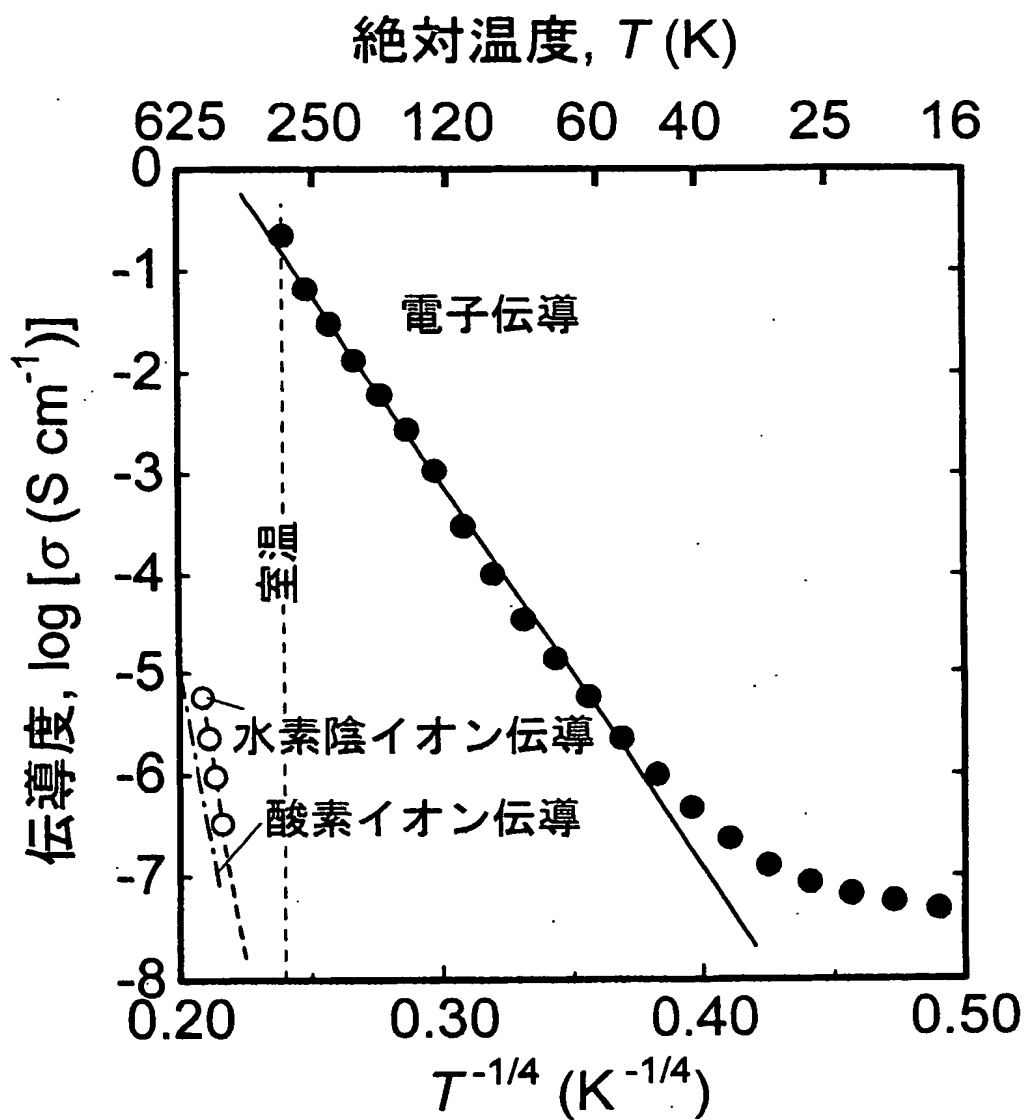
1/5

第1図



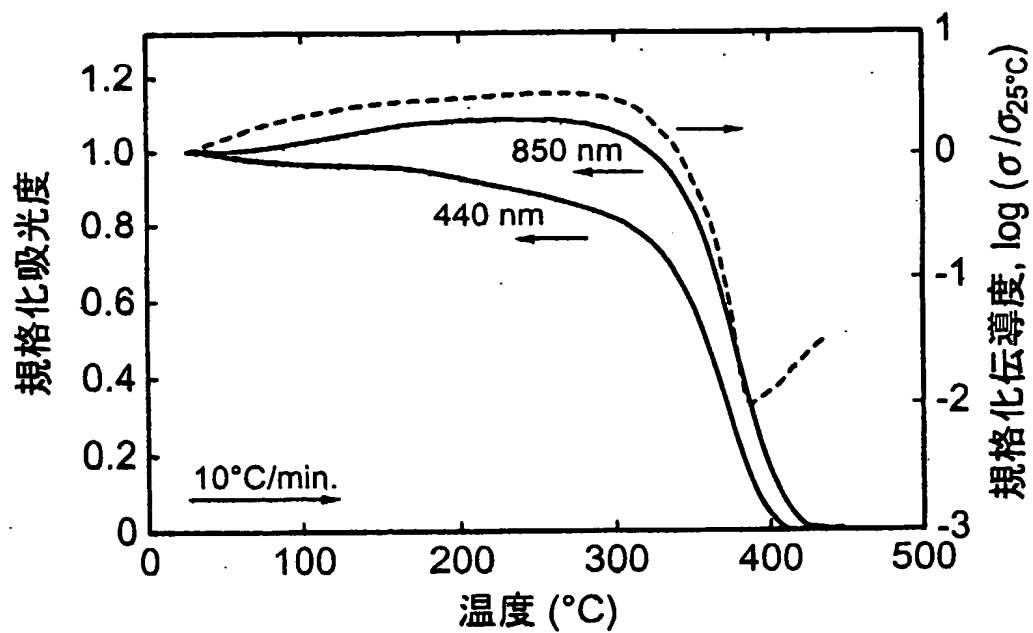
2/5

第2図

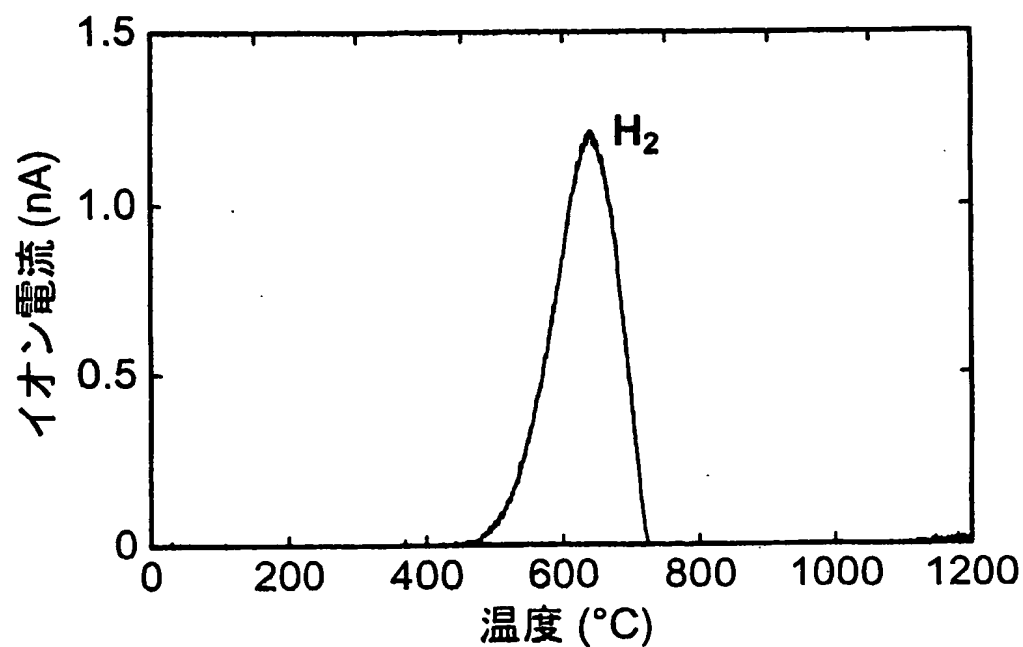


3/5

第3図

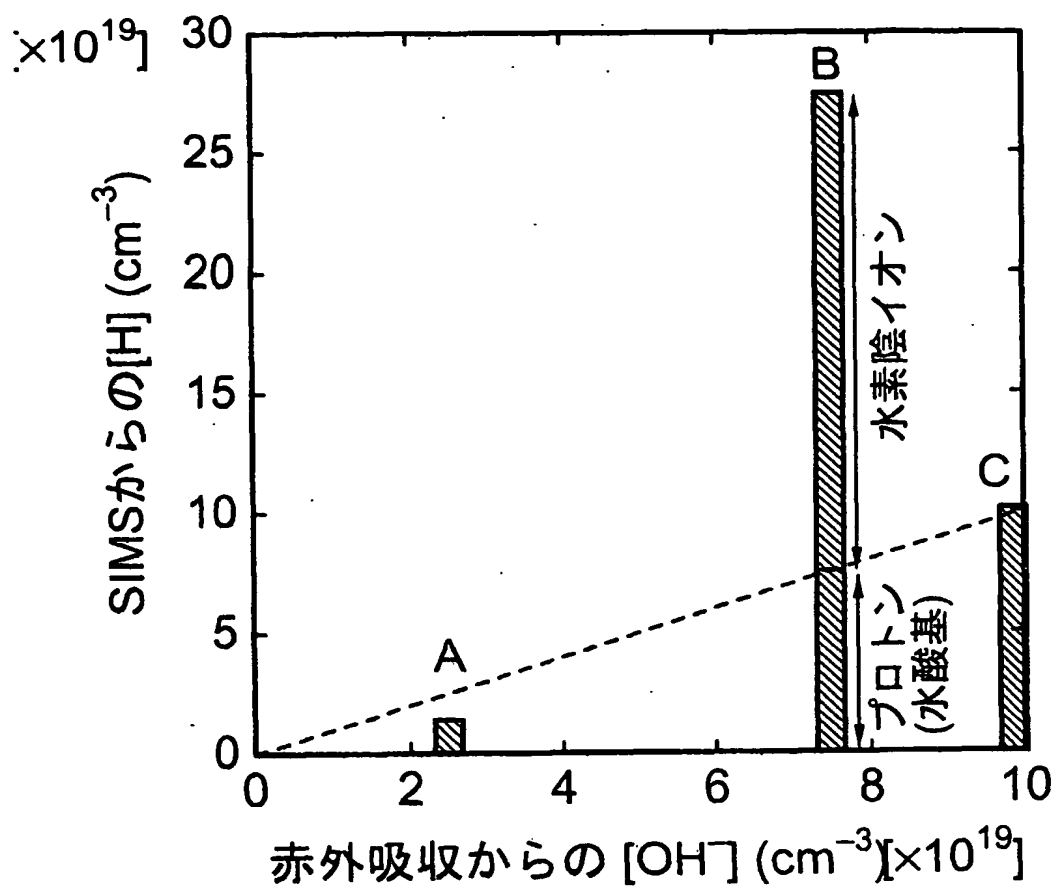


第4図

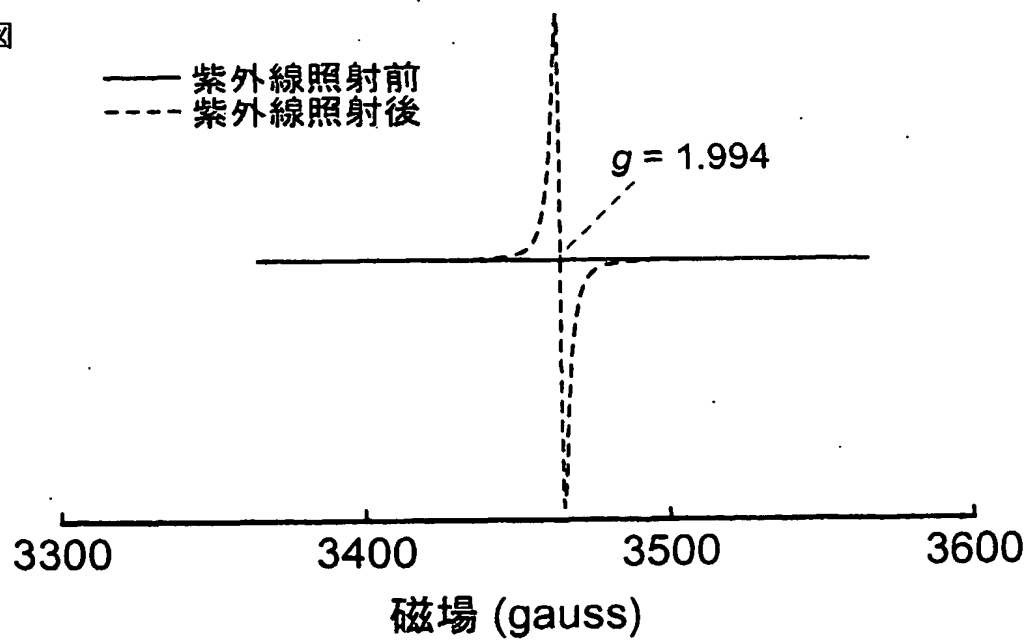


4/5

第5図

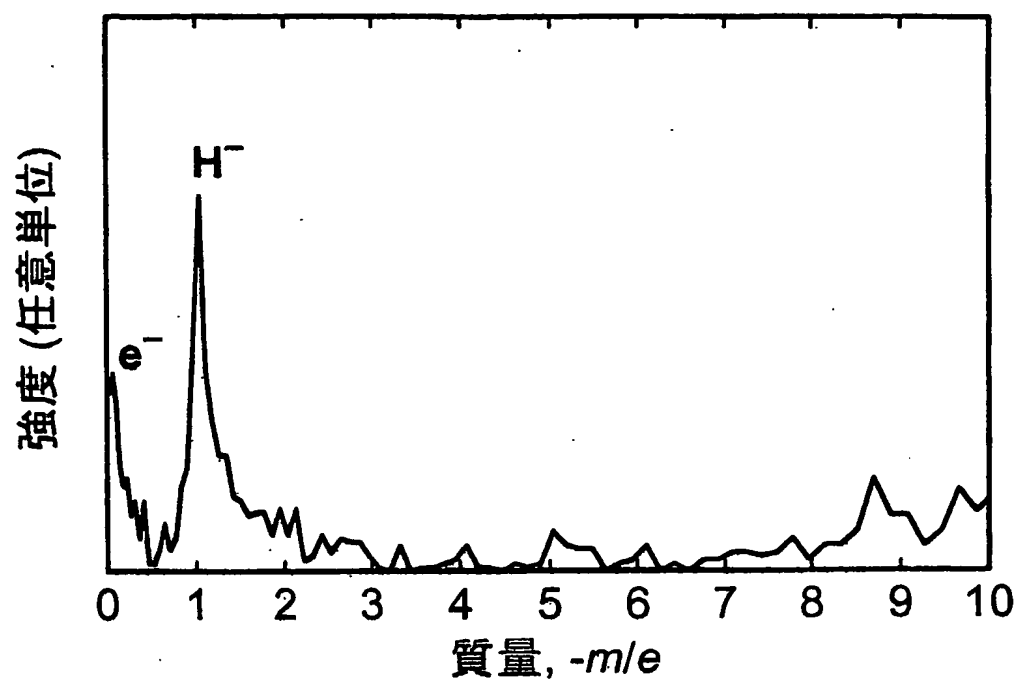


第6図



5/5

第7図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01F7/16, C30B29/22, G02F1/17, H01B1/06, G09F9/30,
H01B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01F7/16, C30B29/22, G02F1/17, H01B1/06, G09F9/30,
H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), JOIS (JSTPlus FILE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A.R. WEST, et al., Electrical properties of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: Effect of hydrogen reduction, Solid State Ionics, 1993. Vol.59, pages 247 to 262	1, 5-8
P, X	"Zetsuentai Ceramics o Handotai ni Kaeru kotoni Seiko", Kagaku Gijutsu Shinko Jigyodan-ho, 2002, No.261	1, 4-11
P, X	K.HAYASHI et al., Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor, Nature, 03 October, 2002 (03.10.02), Vol.419, pages 432 to 465	1, 4-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 May, 2003 (22.05.03)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2003 (03.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2003-128415 A (Japan Science and Technology Corp.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-11
A	WO 01/79115 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 25 October, 2001 (25.10.01), Claims & JP 2002-3218 A	1-11
A	O. YAMAGUCHI et al., New-Compound in the system SrO-Al ₂ O ₃ , J.Am.Ceram.Soc., 1986, Vol.69, No.2, pages C.36 to C.37	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01F7/16, C30B29/22, G02F1/17, H01B1/06, G09F9/30, H01B1/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01F7/16, C30B29/22, G02F1/17, H01B1/06, G09F9/30, H01B1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN)、JOIS(JSTplusファイル)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	A. R. WEST, et al, Electrical properties of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: Effect of hydrogen reduction, Solid State Ionics, 1993, vol. 59, page. 257-262	1, 5-8
P X	絶縁体セラミックスを半導体に変えることに成功, 科学技術振興事 業団報, 2002, No. 261	1, 4-11
P X	K Hayashi, et al, Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor, Nature, 2002. 10. 03, vol. 419, page. 462-465	1, 4-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.05.03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E A	JP 2003-128415 A(科学技術振興事業団) 2003. 05. 08, 特許請求の範囲, 【0018】 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 01/79115 A1(科学技術振興事業団)2001. 10. 25, 特許請求の範囲 & JP 2002-3218 A	1-11
A	O YAMAGUCHI, et al, New-Compound in the system SrO-Al ₂ O ₃ , J. Am. Ceram. Soc., 1986, Vol. 69, No. 2, page. C. 36-C. 37	1-11